

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/002657 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 23/16, C08K
3/22, C08F 210/00, 232/08

アール株式会社内 Tokyo (JP). 辻 昭衛 (TSUJI, Shohei)
[JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番
2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06404

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002)

(74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒101-0052 東京都
千代田区 神田小川町三丁目 6 番地 1 栄信ビル Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-195928 2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイ
エスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP];
〒104-8410 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鼎 健太郎
(KANAE, Kentarou) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央
区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式
会社内 Tokyo (JP). 森川 明彦 (MORIKAWA, Akihiko)
[JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番
2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 中
西 英雄 (NAKANISHI, Hideo) [JP/JP]; 〒104-8410 東
京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエス

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, OLEFINIC THERMO-
PLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND MOLDINGS THEREOF

(54) 発明の名称: オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、オレフィン系熱可塑性エラストマー組
成物およびその製造方法並びに成形品

(57) Abstract: Disclosed are an olefinic thermoplastic elastomer which exhibits rubber elasticity, flexibility, moldability, and pro-
cessability equivalent to those of olefinic thermoplastic elastomers of the prior art and has good mechanical characteristics and wear
resistance, particularly excellent mar resistance, and a process for the production thereof; compositions containing the elastomer,
and a process for producing them; and molded articles of the elastomer or the compositions. The elastomer is essentially composed
of an olefin random copolymer comprising ethylene, an α -olefin having 3 to 10 carbon atoms, an unsaturated monomer having a
functional group, and, if necessary, a nonconjugated diene, and metal ions crosslinking the random copolymer.

[続業有]

WO 03/002657 A1



(57) 要約:

従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性および耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、このオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有する組成物およびその製造方法、並びにそれらの成形品が開示されている。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとよりなる。

明 細 書

オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びに成形品

技 術 分 野

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びに成形品に関し、さらに詳しくはゴム弾性、柔軟性、機械的物性、耐傷付性、耐摩耗性、成形加工性、耐熱性、耐候性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びに成形品に関する。

背 景 技 術

従来、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを混合してなるもの、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを、架橋剤によって部分的に架橋させてなるものなどが知られている。このようなオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐候性、耐寒性および成形加工性に優れ、しかも、比較的安価な材料であることから、特に自動車部品などの分野において、軽量化を主目的とした金属部品の代替材料、部品寿命の向上およびコストダウンを主目的としたRIMウレタン部品の代替材料、加工工程の簡素化、リサイクル性およびコストダウンを主目的とした加硫ゴムの代替材料、或いは部品寿命の向上および地球環境保全を主目的とした軟質ポリ塩化ビニルの代替材料などとして注目されており、当該オレフィン系熱可塑性エラストマーの需要も年々増加している。

しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐表面傷付性（耐傷付性）が低いものであるため、耐傷付性が必要とされる成形品、例えばインナーパネル、コンソールボックス等の表皮材の材料としては、不適なものである、という問題がある。

発 明 の 開 示

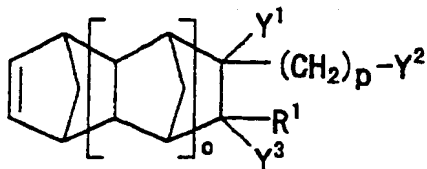
本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性および耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその製造方法、このオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有する組成物およびその製造方法、並びにそれらの成形品を提供することにある。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合してなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとよりなることを特徴とする。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基であることが好ましい。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることが好ましい。

一般式(1)



〔一般式(1)において、R¹ は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、Y¹、Y² およびY³ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または-COOHを示し、Y¹、Y² およびY³ のうち少なくとも一つは-COOHであり、また、Y¹、Y² およびY³ のうち2つ以上が-C

OOHである場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物 ($-\text{CO}-$ (O) $-\text{CO}-$) であってもよい。oは0~2の整数であり、pは0~5の整数である。]

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、オレフィン系ランダム共重合体は、エチレン35~94.99モル%、炭素数が3~10の α -オレフィン5~50モル%、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01~5モル%、および非共役ジエン0~10モル%が共重合されてなることが好ましい。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、金属イオンは、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、カルシウム、チタンおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属のイオンであることが好ましい。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレートが0.5g/10min以上、永久伸びが30%以下、デュロメータA硬度が96以下であることが好ましい。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法は、エチレン35~94.99モル%、炭素数が3~10の α -オレフィン5~50モル%、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01~5モル%、および非共役ジエン0~10モル%が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体100重量部が溶媒に溶解されてなる溶液と、金属化合物0.1~20重量部が溶媒に溶解または分散されてなる液とを20℃以上の温度で混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去することを特徴とする。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法は、エチレン35~94.99モル%、炭素数が3~10の α -オレフィン5~50モル%、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01~5モル%、および非共役ジエン0~10モル%が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体100重量部と、金属化合物0.1~20重量部とを、温度120~350℃、ずり速

度 $10 \sim 2000 \text{ s}^{-1}$ の条件で動的熱処理することを特徴とする。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーと、熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物、および／または軟化剤とを含有してなり、

前記オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体 100 重量部に対して、前記高分子化合物が 300 重量部以下で、軟化剤が 100 重量部以下であることを特徴とする。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物においては、温度が 230°C で荷重が 10 kg の条件で測定されたメルトフローレートが $0.5 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上、永久伸びが 30% 以下、デュロメータ A 硬度が 96 以下であることが好ましい。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、エチレン 35～94.99 モル%、炭素数が 3～10 の α -オレフィン 5～50 モル%、上記一般式 (1) で表される官能性環状化合物 0.01～5 モル%、および非共役ジエン 0～10 モル% が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体 100 重量部と、金属化合物 0.1～20 重量部と、熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物 300 重量部以下および／または軟化剤 100 重量部以下とを、温度 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ 、ずり速度 $10 \sim 2000 \text{ s}^{-1}$ の条件で動的熱処理することを特徴とする。

本発明の成形品は、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーまたは上記のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、少なくともエチレン、炭素数が 3～10 の α -オレフィン、および官能基を有する化合物が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体（以下、「特定の官能基含有共重合体」という。）と、この特定の官能基含有共重合体を架橋する金属イオンとよりなるものである。

る。

[特定の官能基含有共重合体]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分としてエチレンが用いられる。

エチレンの使用割合は、単量体成分全体の35～94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40～89.99モル%、特に好ましくは45～84.99モル%である。

エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99%を超える場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。

また、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体として炭素数が3～10の α -オレフィン（以下、「特定の α -オレフィン」という。）が用いられる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いることにより、当該 α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

特定の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。

これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

特定の α -オレフィンの使用割合は、単量体成分全体の5～50モル%であることが好ましく、より好ましくは10～45モル%、特に好ましくは15～40モル%である。

特定の α -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の α -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られるエラス

トマーは耐久性が低いものとなることがある。

さらに、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分として、金属イオンと架橋し得る官能基を有する不飽和単量体（以下、「官能基含有不飽和単量体」という。）が用いられる。この官能基含有不飽和単量体は、官能基としてカルボキシル基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基を有するものが好ましい。

このような官能基含有不飽和単量体としては、上記一般式（１）で表される官能性環状化合物（以下、「特定の官能性環状化合物」という。）を用いることが好ましい。

特定の官能性環状化合物を示す一般式（１）において、 R^1 は、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基または $-COOH$ であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-COOH$ である。また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち２つ以上が $-COOH$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物（ $-CO-(O)-CO-$ ）であつてもよい。

ここで、炭素数１～１０の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができる。

また、繰返し数 o は０～２の整数である。この繰返し数 o が３以上である場合には、当該環状化合物を他の単量体と共重合させることが困難となることがある。また、繰返し数 p は０～５の整数である。

このような特定の官能性環状化合物は、シクロペンタジエンと官能基含有不飽和化合物とをディールス・アルダー反応によって縮合させることにより製造することができる。

特定の官能性環状化合物の具体例としては、

５，６－ジメチル－５，６－ジカルボキシービシクロ〔２．２．１〕－２－ヘプテン、

５，６－ジエチル－５，６－ジカルボキシービシクロ〔２．２．１〕－２－ヘ

ブテン、

5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン

5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン

8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]-3-ドデセン、

8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]-3-ドデセン、

8-エチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]-3-ドデセン等を挙げることができる。

官能基含有不飽和単量体の使用割合は、単量体成分全体の0. 01~5モル%であることが好ましく、より好ましくは0. 01~4モル%である。

官能基含有不飽和単量体の使用割合が0. 01モル%未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が低く、機械的強度および耐熱性が低いものとなりやすい。一方、官能基含有不飽和単量体の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が高すぎて、硬度が高すぎて脆いものとなったりするため、好ましくない

。 特定の官能基含有共重合体においては、上記の必須の単量体成分以外に、任意の単量体成分として非共役ジエンを用いることができる。

この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0~10モル%であることが好ましい。この共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

特定の官能基含有共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量Mwが、通常1,000~3,000,000、好ましくは3,000~1,000,000、さらに好ましくは5,000~700,000である。

また、特定の官能基含有共重合体は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が、0.01~100g/10minであることが好ましく、より好ましくは0.05~50g/10minである。

また、特定の官能基含有共重合体は、ガラス転移温度は $-90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に $-70 \sim 10^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

また、特定の官能基含有共重合体は軟化剤が重合時に添加された油展ポリマーであつてもよい。

[金属イオン]

本発明に用いられる金属イオンは、特定の官能基含有共重合体における官能基に対してイオン結合することにより、当該特定の官能基含有共重合体の分子間に架橋構造を形成するものである。このような金属イオンとしては、リチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セシウム、ストロンチウム、ルビジウム、チタン、亜鉛、銅、鉄、錫、鉛などの周期表第I～VIII族の金属のイオンを挙げることができる。これらの中では、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、カルシウム、チタン、鉛の金属イオンが好ましい。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、以下のようにして製造することができる。

先ず、エチレン、特定の α -オレフィン、官能基含有不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなる特定の官能基含有共重合体を製造する。

特定の官能基含有共重合体の具体的な製造方法としては、特に限定されないが、特開2001-247629号公報に記載された方法を好適に利用することができる。

次いで、特定の官能基含有共重合体（以下、「(A)成分」ともいう。）と、これを架橋するための金属イオンを供給する金属化合物（以下、「(B)成分」ともいう。）とを、架橋構造が形成され得る適宜の条件下に混合することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

(B)成分を構成する金属化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩および金属錯体などを用いることができる。

(B)成分として用いられる金属酸化物の具体例としては、 CuO 、 MgO 、

BaO、ZnO、Al₂O₃、Fe₂O₃、SnO、CaO、TiO₂などが挙げられる。

また、(B)成分として用いられる金属水酸化物の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、Cu(OH)₂、Cu₂O(OH)₂、Mg(OH)₂、Mg₂O(OH)₂、Ba(OH)₂、Zn(OH)₂、Sn(OH)₂、Ca(OH)₂などが挙げられる。

これらの金属化合物は、(A)成分である特定の官能基含有共重合体に対する分散性を高めるために、シランカップリング剤や高級脂肪酸で処理されたものであってもよい。

これらの金属化合物は、1種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

(B)成分として用いられる金属化合物の使用割合は、(A)成分である特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、通常0.1～20重量部、好ましくは0.2～15重量部、特に0.5～5重量部である。この割合が0.1重量部未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が低く、機械的強度および耐熱性が低いものとなやすい。一方、この割合が20重量部を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が高すぎて、硬度が高すぎて脆いものとなったりするため、好ましくない。

さらに、特定の官能基含有共重合体に対する金属化合物の混和性および得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの耐熱性を向上させるために、(B)成分として用いられる金属化合物以外に、活性剤としてカルボン酸の金属塩を添加することができる。

カルボン酸の金属塩としては、1価のカルボン酸の金属塩を用いることが好ましく、当該カルボン酸が炭素数3～23のものであることが更に好ましい。かかるカルボン酸の具体例としては、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、メタクリル酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ナフテン酸、安息香酸などが挙げられる。

また、活性剤として用いられる金属塩における金属成分としては、前述のオレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する金属イオンとして例示した金属成分から選択して用いることができるが、(B)成分として用いられる金属化合物における金属成分と同種の金属成分による金属塩を用いることが好ましい。

活性剤として用いられる金属塩の使用割合は、(A)成分である特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、通常0.3～20重量部、好ましくは1～15重量部である。この割合が0.3重量部未満である場合には、活性剤を用いることによる効果が十分に発揮されず、一方、この割合が20重量部を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの耐油性および機械的強度が著しく低下することがある。

上記の(A)成分、(B)成分および必要に応じて用いられる活性剤を混合する方法としては、各成分の溶液または分散液を調製し、これらを混合する方法、一般的に使用される溶融混練装置を用いる方法など、種々の方法を利用することができるが、安定した特性を有するオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる点で、加熱下に混合する方法が好ましく、具体的には、以下の(I)および(II)の方法を挙げることができる。

(I) 適宜の溶媒中に(A)成分である特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に(B)成分である金属化合物および必要に応じて用いられる活性剤を溶解または分散した溶液または分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。

(II) (A)成分である特定の官能基含有共重合体と、(B)成分である金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤と混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

上記(I)の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、特定の官能基含有共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類およびこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキ

サン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。

また、用いられる (B) 成分および活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、(B) 成分および活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、(B) 成分および活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。

溶液中における特定の官能基含有共重合体の割合は、0.1～60重量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～50重量%である。

溶液または分散液中における (B) 成分および活性剤の割合は、両者の合計で0.01～60重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～50重量%である。

溶液または分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。

また、溶液または分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。

このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーをフィルムとして得ることもできる。

上記 (II) の方法において、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理および加熱処理の両方を行う処理をいう。このような動的熱処理は、例えば、溶融混練装置を用いて行うことができる。この溶融混練装置は、バッチ式のものであっても連続式のものであってもよい。溶融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー等のバッチ式溶融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機等の連続式溶融混練装置を挙げることができる。

具体的な方法としては、下記の (II-1) および (II-2) の方法を挙げることができる。

(II-1) (A) 成分である特定の官能基含有共重合体と、(B) 成分である金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、二軸押出機によって連続的に剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

(II-2) (A) 成分である特定の官能基含有共重合体と、(B) 成分である金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、バッチ式ニーダーによって剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

動的熱処理における処理条件は、(A) 成分として用いられる特定の官能基含有共重合体の融点、(B) 成分として用いられる金属化合物の種類、熔融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は120～350℃、好ましくは150～290℃であり、処理時間は20秒間～320分間、好ましくは30秒間～25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10～2000/sec、好ましくは100～1000/secである。

このようにして得られる本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート (MFR) が0.5g/10min以上、好ましくは1g/10min以上であり、永久伸びが30%以下、好ましくは20%以下であるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性および成形加工性を有すると共に、後述する実施例から明らかなように、良好な柔軟性、機械的強度および耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。

[オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物]

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物（以下、「(C) 成分」ともいう。）と混合されることにより、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物として使用することができる。

(C) 成分として用いられる熱可塑性樹脂およびゴムとしては、特定の官能基

含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン酢ビ共重合体、エチレンアクリレート、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソブレンゴムおよびその水添物、イソブレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソブレンゴムおよびその水添物、スチレン・イソブレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムが挙げられ、特にポリエチレンおよびポリプロピレンが好ましい。これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて（C）成分として用いることができる。

（C）成分である高分子化合物の使用割合は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、300重量部以下、好ましくは1～200重量部である。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、軟化剤（以下、「（D）成分」ともいう。）が添加されることにより、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物として使用することができる。

（D）成分として用いられる軟化剤は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する特定の官能基含有共重合体を得るための単量体溶液中に添加されてもよく、また、オレフィン系熱可塑性エラストマーを製造する際にまたは製造後に添加されてもよい。

(D) 成分として用いられる軟化剤は、通常用いられるゴム用軟化剤であれば特に限定されず、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、および、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量の炭化水素等が挙げられる。これらの中では、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300～2,000、特に500～1,500の分子量を有するものが好ましい。

鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素およびパラフィン系炭化水素の三者の混合物であって、パラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30～45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルとして、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20～800 cSt、特に50～600 cStであるものが好ましく、また、流動点が-40～0℃、特に-30～0℃であるものが好ましい。

(D) 成分である軟化剤の使用割合は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する特定の官能基含有共重合体100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは1～67重量部である。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーに、(C) 成分である高分子化合物および／または(D) 成分である軟化剤を添加して加熱混合することによって製造することもできるが、好ましい製造方法として、下記(III) および(IV)の方法を挙げることができる。

(III) 適宜の溶媒中に(A) 成分である特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に(B) 成分である金属化合物および必要に応じて用いられる活性剤を溶解または分散した溶液または分散液と、(C) 成分である高分子化合物および／または(D) 成分である軟化剤を溶解または分散した溶液または

分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法

この方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、特定の官能基含有共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類およびこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。

また、用いられる(B)成分および活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、(B)成分および活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、(B)成分および活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。

(C)成分および(D)成分の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、溶媒中にけん濁状態で分散させてもよく、(C)成分および(D)成分を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよく、または、溶媒を除去した後に(C)成分および(D)成分を添加して、これを動的熱処理してもよい。

溶液または分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。

また、溶液または分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。

このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーをフィルムとして得ることもできる。

(IV) (A)成分である特定の官能基含有共重合体と、(B)成分である金属化

合物と、必要に応じて用いられる活性剤と、(C)成分である高分子化合物および/または(D)成分である軟化剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

この方法における動的熱処理の処理条件は、(A)成分として用いられる特定の官能基含有共重合体の融点、(B)成分として用いられる金属化合物の種類、(C)成分として用いられる高分子化合物の融点、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は120～350℃、好ましくは150～290℃であり、処理時間は20秒間～320分間、好ましくは30秒間～25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10～2000 s⁻¹、好ましくは100～1000 s⁻¹である。

このようにして得られる本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、温度が230℃で荷重が10 kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が0.5 g/10 min以上、好ましくは1 g/10 min以上であり、永久伸びが30%以下、好ましくは20%以下で、デュロメータA硬度が96以下、好ましくは90以下であるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物と同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有すると共に、後述する実施例から明らかなように、良好な機械的強度および耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エゴ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤ま

たはこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを配合して用いることができる。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物によれば、特定の官能基含有共重合体が金属イオンによって架橋されているため、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成型、真空成形、積層成形、カレンダー成形等の溶融成形による加工が容易であり、ゴム弾性、柔軟性および機械的物性に優れた熱可塑性エラストマー成形品を得ることができる。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物よりなる成形品は、通常のオレフィン系加硫ゴム成形品やオレフィン系熱可塑性エラストマー成形品に接合して或いは多層化して用いることもできる。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物は、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性および耐傷付性を有することから、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、下記の実施例および比較例において用いた各種の成分は以下の通りである。

[オレフィン系ランダム共重合体]

(1) 特定の官能基含有系共重合体 (A-1) :

エチレンに由来する構造単位の含量が77.4モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が21.8モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が0モル%、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテン含量に由来する構造単位が0.8モル%で、重量平均分子量 (M_w) が 13.1×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

(2) 特定の官能基含有共重合体 (A-2) :

エチレンに由来する構造単位の含量が75.8モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が22.4モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が1.2モル%、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテンに由来する構造単位の含量が0.6モル%で、重量平均分子量 (M_w) が 18.6×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

(3) 特定の官能基含有共重合体 (A-3) :

エチレンに由来する構造単位の含量が86.1モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が10.6モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が2.6モル%、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテンに由来する構造単位の含量が0.7モル%で、重量平均分子量 (M_w) が 16.5×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

(4) オレフィン系共重合体 (H-1) :

エチレンに由来する構造単位の含量が76.1モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が22.7モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が1.2モル%で、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) が88であるオレフィン系ランダム共重合体 (JSR社製, 品名「EP57P」)。

(5) 無水マレイン酸変性共重合体 (H-2) :

エチレンに由来する構造単位の含量が80.4モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が19.3モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が0モル%、酸付加量が0.3モル%で、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) が63である無水マレイン酸変性オレフィン系ランダム共重合体 (JSR社製, 品名「T7761P」)。

[金属化合物]

(1) 金属化合物 (B-1) :

高級脂肪酸によって表面処理された水酸化マグネシウム (協和化学社製, 品名「キスマ5A」)。

(2) 金属化合物 (B-2) :

シランカップリング剤によって表面処理された水酸化マグネシウム (協和化学社製, 品名「キスマ5NH」)。

(3) 金属化合物 (B-3) :

酸化亜鉛 (亜鉛華)。

[高分子化合物]

(1) ポリエチレン樹脂 (C-1) :

MFR (温度190℃、荷重2.16kg) が0.8g/10minである直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 (日本ポリケム社製, 品名「ノバテックLLDPE UF423」)。

(2) ポリプロピレン樹脂 (C-2) :

MFR (温度230℃、荷重2.16kg) が5g/10minであるポリプロピレン樹脂 (日本ポリケム社製, 品名「ノバテックPP MA4」)。

(3) ゴム (C-3) :

エチレン・プロピレン共重合体ゴム (エチレン含量=78.6モル%, プロピレン含量=21.4モル%, 5-エチリデン-2-ノルボルネン含量=0モル%, ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) =25, ジェイエスアール株式会社製, 品名「EP02P」)。

[軟化剤]

軟化剤 (D-1) :

水素添加パラフィン系鉱物油 (出光興産社製, 品名「ダイアナプロセスオイル PW380」)。

[その他添加剤]

活性剤 (I-1) : ステアリン酸マグネシウム。

活性剤 (I-2) : ステアリン酸亜鉛。

有機過酸化物 (K-1) : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン (日本油脂社製, 品名「パーヘキサ25B40」)。

架橋助剤 (L-1) : 純度55%のジビニルベンゼン (三共化成社製)。

老化防止剤 (M-1) : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル) エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート (住友化学社製, 品名「Sumilizer GS」)。

老化防止剤 (M-2) : ビス (2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (旭電化社製, 品名「アデカスタブ PEP-36」)。

〈実施例1〉

特定の官能基含有共重合体 (A-1) 100重量部、金属化合物 (B-1) 1重量部、および活性剤 (I-1) 4.5重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー (モリヤマ社製) に投入し、40rpmで20分間混練りした (ずり速度 200 s^{-1})。その後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー (モリヤマ社製) によって、ペレット化したオレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーのペレットを、電熱加圧プレス成形機 (関西ロール社製) によって、金型温度が180℃、加圧加熱時間が10分間、加圧冷却時間が5分間の条件でプレス成形することにより、12cm×12cm×0.2cmの成形シートを得た。

[オレフィン系熱可塑性エラストマーの評価]

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーについて、流動性の指標として、温度230℃、荷重10kgの条件でメルトフローレート (MFR) を測定した。結果を下記表1に示す。

また、得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーの成形シートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータA硬度、ゴム弾性の指標として永久伸び、機械的強度として引張破断強度および引張破断伸び、耐摩耗性並びに比重を下記方法に

より測定すると共に、下記の耐傷付性試験1および耐傷付性試験2を行った。結果を表1に示す。

- (1) デュロメータA硬度：JIS-K6253に準拠して測定した。
- (2) 永久伸び：JIS-K6262に準拠して測定した。
- (3) 引張破断強度および引張破断伸び：JIS-K6251に準拠して測定した。
- (4) 耐摩耗性：JIS-K6264に準拠してDIN摩耗試験を行い、摩耗抵抗指数を測定した。
- (5) 比重：JIS-K7112に準拠して測定した。
- (6) 耐傷付性試験1：東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを用い、10gの荷重を掛けた金属爪を成形シート表面上に走査させた。この操作を荷重を10gずつ増加させながら成形シートの表面に傷が付くまで繰り返し、当該成形シートの表面に傷が付いたときの荷重の値を記録した。この試験においては、記録された荷重の値が大きいもの程、耐傷付性に優れていることになる。
- (7) 耐傷付性試験2：親指の爪によって成形シートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した。

- 1；全く傷がつかない、
- 2；うっすらと傷がつくが直ちに復元して傷がなくなる、
- 3；うっすらと傷がつく、
- 4；深い傷がつく

〈比較例1〉

特定の官能基含有共重合体（A-1）を、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表2に示す。

〈実施例2～6、実施例8～12および比較例2～3〉

下記表1および表2に示す配合割合に従って、各成分を230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー（モリヤマ社製）に投入し、40rpmで20分間混練りした。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダーローダー（モリヤマ社製）によって、ペレット化したオレフ

イン系熱可塑性エラストマーまたはオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を得た。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーまたはオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表1および表2に示す。

〈実施例7〉

キシレン中に特定の官能基含有共重合体(A-3)が5重量%となる割合で溶解されてなる溶液を調製すると共に、キシレン中に金属化合物(B-2)が1.0重量%および活性剤(I-1)が4.5重量%となる割合で微分散されてなるけん濁液を調製し、特定の官能基含有共重合体(A-3)、金属化合物(B-2)および活性剤(I-1)が表1に示す配合割合となるように、溶液と分散液と混合した。さらに、得られた液を攪拌しながら、130℃で30分間加熱した。その後、得られた混合液に対して加熱減圧処理を施してキシレンを除去することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを細断した後、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表1に示す。

〈実施例13〉

特定の官能基含有共重合体(A-3)およびポリエチレン樹脂(C-1)を、重量比で100:11.1となる割合で230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化した共重合体組成物を得た。

得られた共重合体組成物のペレット111.1重量部に、金属化合物(B-2)1.1重量部および活性剤(I-1)5.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーによって30秒間混合した。その後、得られた混合物を、二軸押出機(池貝社製の型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリュー、スクリューフライト部の長さLとスクリュー直径Dとの比であるL/Dが33.5)を用いて、210℃、300rpmで2分間滞留する条件(ずり速度900s⁻¹)によ

って、動的熱処理を施しながら押し出して、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表2に示す。

〈比較例4〉

無水マレイン酸変性共重合体(H-2)、ポリプロピレン樹脂(C-2)および軟化剤(D-1)を、重量比で100:33.9:35.6となる割合で230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化した共重合体組成物を得た。

得られた共重合体組成物のペレット169.5重量部に、有機過酸化物(K-1)1.7重量部および架橋助剤(L-1)2.1重量部を添加し、ヘンシェルミキサーによって30秒間混合した。その後、得られた混合物を、二軸押出機(池貝社製の型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリュウ、スクリュウフライト部の長さLとスクリュウ直径Dとの比である L/D が33.5)を用いて、210℃、300rpmで2分間滞留する条件(ずり速度 90.0 s^{-1})によって、動的熱処理を施しながら押し出して、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表2に示す。

[表 1]

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
成分の配合割合(重量部)	特定の官能基含有共重合体(A-1) 特定の官能基含有共重合体(A-2) 特定の官能基含有共重合体(A-3)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	金属化合物(B-1) 金属化合物(B-2)	1.0	1.1	1.2	1.4	—	1.0	—	—	2.0	
	ポリエチレン樹脂(C-1)	—	11.1	—	—	13.0	—	—	11.1	100	
	軟化剤(D-1)	—	—	17.6	42.9	16.9	—	—	—	—	
	活性剤(E-1)	4.5	5.0	5.3	6.4	5.8	4.5	4.5	5.0	9.0	
混 合 手 段		ニードル	ニードル	ニードル	ニードル	ニードル	ニードル	溶液	ニードル	ニードル	
MFR(230℃, 10kg) [g/10min]		67	59	183	20	152	6.4	5.9	9.0	9.3	
デュロメータA硬度		71	75	63	48	68	64	66	72	95	
永久伸び [%]		7	9	8	5	10	4	3	6	18	
引張破断強度 [MPa]		4.5	4.6	3.1	5.4	3.1	13.7	16.2	21.0	22.5	
引張破断伸び [%]		690	580	700	940	510	800	780	810	840	
耐摩耗性		48	51	52	50	51	34	30	35	39	
比重		0.891	0.895	0.893	0.893	0.895	0.898	0.898	0.902	0.916	
耐傷付性試験1		100	80	80	90	80	500	550	300	110	
耐傷付性試験2		2	2	2	2	2	1	1	2	2	
評 価 結 果											

[表2]

成分の配合割合 (重量部)	実 施 例				比 較 例			
	10	11	12	13	1	2	3	4
特定の官能基含有共重合体 {A-1}	100	100	100	100	100	—	—	—
特定の官能基含有共重合体 {A-3}	—	—	—	—	—	100	—	—
特定の官能基含有共重合体 {H-1}	—	—	—	—	—	—	100	100
特定の官能基含有共重合体 {H-2}	—	—	—	—	—	—	—	—
無水マレイン酸変性共重合体 {H-2}	—	—	—	—	—	—	—	—
金属化合物 {B-2}	1.1	1.1	1.1	1.1	—	1.4	1.4	—
金属化合物 {B-3}	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエチレン樹脂 {C-1}	11.1	11.1	11.1	11.1	—	—	—	32.9
ポリプロピレン樹脂 {C-2}	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリアリレン樹脂 {C-3}	—	—	—	—	—	—	—	—
軟化剤 {D-1}	—	—	—	—	—	42.9	42.9	35.6
活性剤 {I-1}	5.0	5.0	5.0	5.0	—	6.4	6.4	—
活性剤 {I-2}	—	—	—	—	—	—	—	—
有機過酸化物 {K-1}	—	—	—	—	—	—	—	1.7
有機過酸化物防止剤 {L-1}	—	—	0.2	0.2	—	—	—	2.1
有機過酸化物防止剤 {M-1}	—	—	0.2	0.2	—	—	—	—
有機過酸化物防止剤 {M-2}	—	—	—	—	—	—	—	—
混合手段	ニード	ニード	ニード	押出機	—	ニード	ニード	押出機
MFR (230℃, 10kg) [g/10min]	9.1	5.8	9.0	2.7	60	8.2	流れず	1.0
デュロメータA硬度	68	73	72	73	48	38	58	75
永久伸び [%]	5	8	5	3	136	107	9	15
引張破断強度 [MPa]	18.3	20.5	22.6	25.8	1.1	1.5	2.5	8.6
引張破断伸び [%]	810	830	820	800	1340	1280	186	550
耐摩耗性	37	38	35	29	190	178	60	159
比重	0.898	0.905	0.902	0.902	0.864	0.890	0.892	0.889
耐傷付性試験1	310	310	320	350	10	10	70	10
耐傷付性試験2	2	2	2	2	4	4	3	4

評 価 結 果	
耐傷付性試験1	310
耐傷付性試験2	2

表1および表2の結果から明らかなように、実施例1～13に係るオレフィン

系熱可塑性エラストマーまたはその組成物は、耐傷付性、機械的強度、ゴム弾性および耐摩耗性のいずれにおいても優れたものであることが理解される。

また、実施例11で得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを押出機によって成形して得られたシートは、その表面が非常に滑らかなものであり、ブツと呼ばれる架橋ゲルに起因する異物が認められなかった。

これに対して、比較例1においては、金属イオンにより架橋されていない共重合体であるため、機械的強度、ゴム弾性、耐傷付性および耐摩耗性が低いものであった。

また、比較例2においては、オレフィン系共重合体が官能基を有しないため、金属化合物を添加して動的熱処理しても、架橋構造が形成されず、機械的強度、ゴム弾性、耐傷付性および耐摩耗性が低いものであった。

また、比較例3に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、加工性（流動性）が低く、機械的強度および耐傷付性が低いものであった。

また、比較例4に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、実施例1および実施例2に係るオレフィン系熱可塑性エラストマーまたはその組成物と同様のゴム弾性（永久伸び）、柔軟性（硬度）および機械的強度を有するものであったが、耐傷付性および耐摩耗性が低いものであった。

発 明 の 効 果

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性および成形加工性を有し、しかも、機械的特性および耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたものであり、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成型、真空成形、積層成形、カレンダー成形等の熔融成形による加工が容易であり、ゴム弾性、柔軟性および機械的物性に優れた熱可塑性エラストマー成形品を得ることができる。

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物よりなる成形品は、通常のアレフィン系加硫ゴム成形品やオレフィン系熱可塑性エラストマー成形品に接合して或いは多層化して用いることもできる。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物は、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性および耐傷付性を有することから、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその組成物を有利に製造することができる。

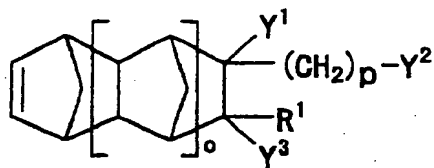
請 求 の 範 囲

〔1〕エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとよりなることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー。

〔2〕官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

〔3〕官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

一般式(1)



〔一般式(1)において、R¹は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、Y¹、Y²およびY³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または-COOHを示し、Y¹、Y²およびY³のうち少なくとも一つは-COOHであり、また、Y¹、Y²およびY³のうち2つ以上が-COOHである場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物(-CO-(O)-CO-)であってもよい。oは0～2の整数であり、pは0～5の整数である。〕

〔4〕オレフィン系ランダム共重合体は、エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、および非共役ジエン0～10モル%が共重合

されてなることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

〔5〕金属イオンは、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、カルシウム、チタンおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属のイオンであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかーに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

〔6〕温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレートが0.5g/10min以上、永久伸びが30%以下、デュロメータA硬度が96以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかーに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

〔7〕エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、請求項3に記載の一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、および非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体100重量部が溶媒に溶解されてなる溶液と、金属化合物0.1～20重量部が溶媒に溶解または分散されてなる液とを20℃以上の温度で混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

〔8〕エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、請求項3に記載の一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、および非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体100重量部と、金属化合物0.1～20重量部とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000 s⁻¹の条件で動的熱処理することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

〔9〕請求項1乃至請求項6のいずれかーに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーと、熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物、および/または軟化剤とを含有してなり、

前記オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体100重量部に対して、前記高分子化合物が300重量部以下で、軟化剤が

100重量部以下であることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

〔10〕 温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレートが0.5g/10min以上、永久伸びが30%以下、デュロメータA硬度が96以下であることを特徴とする請求項9に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

〔11〕 エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、請求項3に記載の一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、および非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体100重量部と、金属化合物0.1～20重量部と、熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物300重量部以下および/または軟化剤100重量部以下とを温度120～350℃、ずり速度10～2000s⁻¹の条件で動的熱処理することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

〔12〕 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーまたは請求項9若しくは請求項10に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/16, C08K3/22, C08F210/00, C08F232/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, C08F210/00-210/18,
C08F232/00-232/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1113027 A1 (JSR Corp.), 04 July, 2001 (04.07.01), Full description & JP 2001-247629 A & US 2001/0029288 A1	1-12
A	JP 2002-53712 A (JSR Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Full description (Family: none)	1-12
A	JP 2002-97318 A (JSR Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), Full description (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2002 (17.09.02)Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-181349 A (JSR Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full description (Family: none)	1-12
A	JP 10-330429 A (JSR Corp.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full description (Family: none)	1-12
A	JP 10-130435 A (JSR Corp.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full description (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/16, C08K3/22 C08F210/00, C08F232/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, C08F210/00-210/18, C08F232/00-232/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1113027 A1 (JSR Corporation) 2001. 07. 04, 全明細書, & JP 2001-247629 A & US 2001/0029288 A1	1-12
A	JP 2002-53712 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 02. 19, 全明細書 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6855

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-97318 A (ジェイエスアール株式会社)2002. 04. 02 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-181349 A (ジェイエスアール株式会社)2001. 07. 03 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-330429 A (ジェイエスアール株式会社)1998. 12. 15 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-130435 A (ジェイエスアール株式会社)1998. 05. 19 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-12